УДК 661.879:621.365

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДОВ УРАНА

В.Н. Брендаков, Ю.Н. Дементьев*, С.Н. Кладиев, В.П. Пищулин

Северский государственный технологический институт
E-mail: kladiev@ssti.ru
*Томский политехнический университет
E-mail: epatpu@mail2000.ru

Описан процесс получения оксидов урана термическим разложением тетраураната аммония. Проведен дериватографический анализ пентагидрата тетраураната аммония. Предложена система уравнений для описания процесса термического разложения тетраураната аммония в барабанной вращающейся печи. Установлен оптимальный режим получения оксидов урана в атмосфере азота.

1. Введение

Оксиды урана являются важнейшими промежуточными соединениями при переработке природного урана, отработанного ядерного горючего и оружейного урана в ядерное топливо энергетических реакторов, во фториды урана и в металлический уран [1]. В настоящее время одним из основных промышленных методов производства оксидов урана является метод химической денитрации уранилнитрата. В этой связи исследование процесса термического разложения полиуранатов аммония, образующихся при осаждении урана из растворов уранилнитрата гидроксидом аммония, имеет важное теоретическое и практическое значение. В процессе реакции в зависимости от кислотности процесса осаждаются следующие уранаты аммония:

pH 6,0...6,5 – $(NH_4)_2U_7O_{22}$;
pH 6,5...7,0 – $(NH_4)_2U_6O_{19}$;
pH 7,0...8,0 – $(NH_4)_2U_4O_{13}$;
pH 9,0...11,0 – $(NH_4)_2U_2O_7$;
pH>12,0 – $(NH_4)_2UO_4$.

Как показали исследования и практика промышленного применения, наиболее крупные, хорошо фильтрующиеся осадки получаются при pH 7,0...8,0 и оптимальном расходе осадителя – гидроксида аммония.

Термическая диссоциация уранатов аммония до оксидов урана является сложным процессом, и, несмотря на многочисленные данные об этом процессе, до сих пор не существует общепринятых закономерностей, описывающих его.

Данная работа посвящена исследованию процесса термического разложения тетрауранат аммония в лабораторных условиях и в промышленной барабанной вращающейся печи (БВП); описанию технологического процесса в БВП и оптимизации режимов ее работы.

2. Постановка задачи

С целью установления стадийности термической диссоциации, уточнения температурных интервалов термического разложения тетраураната аммония, необходимо провести дериватографический анализ пентагидрата тетраураната аммония и установить закономерности протекания технологического процесса термического разложения тетраураната аммония в БВП. В конечном итоге обеспечить повышение производительности БВП путем оптимизации условий проведения технологического процесса.

3. Основные результаты

3.1. Дериватографические исследования

Исследования проводились на дериватографе ОД-102 [2] при следующих условиях:

- навеска образца – 70...1300 мг;
- скорость линейного нагрева – 2,5...20 К/мин в диапазоне температур от 273 до 1273 К;
- среда – воздух, азот, аргон, кислород.

Исходный образец ураната аммония $(NH_4)_2U_4O_{13}{\cdot}5H_2O$, содержащий гигроскопическую и свободную воду, синтезирован из химически чистых реактивов при pH 7,0...8,0 и 333 К при атмосферном давлении.

Изучение термического разложения этого соединения дериватографическим методом показало, что удаление воды, происходит непрерывно до 873 К, аммонийного азота при 373...673 К с наибольшей интенсивностью при 473...573 К, нитратного азота до 673 К.

Продукты термического разложения ураната аммония при различных температурах выделялись методом изотермического сечения. Химический анализ проводился на содержание $U_{общего}$, U^{4+}, NH_3, NO_3^-, H_2O.

Дериватографический анализ уранатов аммония (рисунок) показал, что термическое разложение образца на воздухе протекает в шесть последовательно-параллельных стадий.

На рисунке приняты следующие обозначения: ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая; ДТА – кривая дифференциального термического анализа; ТГ – термогравиметрическая кривая; Т – температурная кривая.

Схема процесса термического разложения ураната аммония выглядит следующим образом:

$$9[(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 5H_2O\cdot 0{,}143\,H_2O_{св}\cdot 0{,}214\,H_2O_{гигр}]\times$$

$$\times\xrightarrow[E_I=77{,}3\text{ кДж/моль},\ k_{0I}=2{,}34\cdot 10^{10}\text{мин}^{-1},\ \Delta m_I=1{,}90\,\%]{T_I=333...423\text{ K}\ /-9H_2O-1{,}287\,H_2O_{св}-1{,}926\,H_2O_{гигр}}$$

$$\rightarrow 9[(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 4H_2O]\times$$

$$\times\xrightarrow[E_{II}=51{,}6\text{ кДж/моль},\ k_{0II}=2{,}88\cdot 10^{10}\text{ мин}^{-1},\ \Delta m_{II}=3{,}55\,\%]{T_{II}=383...593\text{ K}\ /-22{,}5\,H_2O}$$

$$\rightarrow 9[(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 1{,}5\,H_2O]\rightarrow$$

$$\rightarrow\xrightarrow[E_{III}=30{,}8\text{ кДж/моль},\ k_{0III}=0{,}55\cdot 10^{2}\text{мин}^{-1},\ \Delta m_{III}=4{,}06\,\%]{T_{III}=433...713\text{ K}\ /-13{,}5\,H_2O-12\,NH_3}$$

$$\rightarrow 36[(UO_3\cdot 0{,}25\,H_2O)\cdot(1/6\,NH_3)_{адс}]\rightarrow$$

$$\rightarrow\xrightarrow[E_{IV}=212{,}8\text{ кДж/моль},\ k_{0IV}=3{,}16\cdot 10^{14}\text{ мин}^{-1},\ \Delta m_{IV}=2{,}56\,\%]{T_{IV}=693...743\text{ K}\ /-10\,H_2O-2\,NH_3-2N_2}$$

$$\rightarrow 6(5\,UO_3\cdot UO_2)\cdot 5\,H_2O\rightarrow$$

$$\rightarrow\xrightarrow[E_V=216{,}2\text{ кДж/моль},\ k_{0V}=7{,}24\cdot 10^{12}\text{ мин}^{-1},\ \Delta m_V=0{,}88\,\%]{T_V=793...873\text{ K}\ /-5\,H_2O}$$

$$\rightarrow 6(5\,UO_3\cdot UO_2)\rightarrow$$

$$\rightarrow\xrightarrow[E_{VI}=389{,}9\text{ кДж/моль},\ k_{0VI}=1{,}12\cdot 10^{22}\text{ мин}^{-1},\ \Delta m_{VI}=0{,}94\,\%]{T_{VI}=843...913\text{ K}\ /-3\,O_2}12\,U_3O_8,$$

где T_i – температура стадии процесса; E_i – кажущаяся энергия активации; k_{0i} – константа скорости; Δm_i – потеря массы.

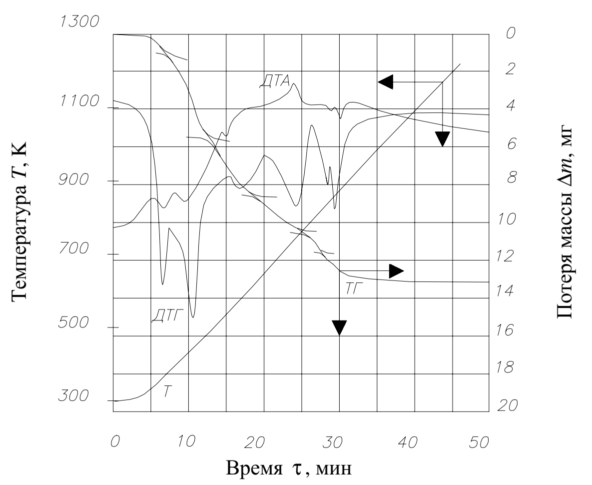


Рисунок. *Дериватограммаураната аммония* $(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 5H_2O$ *в атмосфере воздуха*

Для расчета с допустимой точностью кинетических параметров по данным дериватограмм целесообразно применение следующей методики [3].

Кажущаяся энергия активации рассчитывается по уравнению, использующему данные по скорости и потере массы образца для двух температур:

$$E=R\frac{T_1\cdot T_2}{T_2-T_1}\left(\ln\frac{r_2}{r_1}-n\ln\frac{\Delta m_0-\Delta m_2}{\Delta m_0-\Delta m_1}\right),$$

где E – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T_1, T_2 – температура, К; r_1, r_2 – потери массы образцов по кривым ДТГ, соответствующие температурам T_1, T_2, мг/мин; n – наблюдаемый порядок реакции; Δm_1, Δm_2 – потери массы образца на данной стадии по кривой ТГ, соответствующие температурам T_1, T_2, мг.

Наблюдаемый порядок реакции наиболее точно определяется по формуле Горовитца-Метцгера:

$$1-\alpha_m=n^{\frac{1}{1-n}},$$

где α_m – степень превращения в момент максимальной скорости процесса:

$$\alpha_m=\frac{\Delta m_m}{\Delta m_0},$$

где Δm_m – потеря массы образца по кривой ТГ, соответствующая максимальной скорости процесса; Δm_0 – общая потеря массы образца на данной стадии.

При разложении пентагидрата тетраураната аммония в инертной атмосфере (азот, аргон) IV, V и VI стадии сливаются в одну за счет снятия торможения реакции кислородом воздуха.

Полное разложение происходит при 723...773 К:

$$(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 5H_2O\rightarrow$$

$$\xrightarrow{333...423\text{ K}}(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 4H_2O\rightarrow$$

$$\xrightarrow{383...593\text{ K}}(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 1{,}5H_2O\rightarrow$$

$$\xrightarrow{443...713\text{ K}}4[UO_3\cdot 0{,}25H_2O(1/6\,NH_3)_{адс}]\rightarrow$$

$$\xrightarrow{693...773\text{ K}}U_3O_8.$$

В атмосфере кислорода более четко разделяются V и VI стадии, а процесс заканчивается при 903...993 К [4].

3.2. Система уравнений, описывающая процесс в БВП

БВП представляет собой цилиндр диаметром 0,6 м и длиной 8,8 м. Печь имеет наклон к горизонту в 2 град. и постоянную угловую частоту вращения 3,33 об/мин. Степень заполнения барабана печи – 3,0...3,5 %. Время реагирования составляет около 20 мин. В аппарате при температуре 723...923 К происходит необратимая эндотермическая реакция разложения тетраураната аммония:

$$9(NH_4)_2U_4O_{13}\rightarrow 12U_3O_8+10NH_3+21H_2O+4N_2.\quad(1)$$

В печь подается предварительно нагретый азот, расход которого составляет от 6 до 20 м³/ч. При проведении процесса термического разложения в атмосфере азота возрастает содержание урана в конечном продукте по сравнению с проведением того же процесса при продувке барабанной печи воздухом. Проведение процесса в инертной среде способствует уменьшению гранул конечного продукта, снижению рабочей температуры на 50...150 К, повышает химическую активность оксида урана и снижает энергетические затраты на 20...30 % [4].

Учитывая малый размер частиц исходного продукта (150...200 мкм), а также большой свободный объем в рабочей зоне печи, приняты следующие допущения:

- реакция протекает только по ур. (1);
- физико-химические свойства материала не зависят от температуры;
- подвод тепла от стенки печи к слою материала осуществляется только теплопроводностью;
- время пребывания материала в аппарате не зависит от производительности;

- температура стенки печи T_w по всей длине не изменяется;
- температура слоя материала не имеет поперечного градиента.

Для разработки системы уравнений, описывающих физико-химические процессы, протекающие в печи при термическом разложении дисперсного порошка тетраураната аммония, принято равномерное движение однородной сыпучей среды в рабочей зоне аппарата с учетом необратимой гетерогенной эндотермической реакции и процессов теплопереноса. В первом приближении рассмотрено одномерное движение слоя материала с постоянной скоростью.

Для описания распределения температуры вдоль аппарата применено уравнение конвективного теплообмена с учетом дополнительных источников теплоты [5]:

$$c_p \rho \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + u \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q_1 - q_2, \qquad (2)$$

где: c_p – удельная теплоемкость материала, 290 Дж/(кг·К); ρ – насыпная плотность, 1850 кг/м^3; u – линейная скорость движения, 0,44 м/с; λ – теплопроводность, 5,0 Дж/(м·К·с); $q_1=c_1(T_w-T_i)$ – удельный тепловой поток, направленный от нагретой стенки печи в слой материала, Дж/(м^3·с); c_1 – эмпирическая константа, аналог удельного коэффициента теплоотдачи, 0,105 Дж/(м^3·К·с); T_w – температура стенки печи, 1020 К; T_i – температура слоя материала вдоль оси БВП, К; $q_2=c_2\Delta H\Delta\alpha$ – удельная теплота реакции термического разложения тетраураната аммония, Дж/(м^3·с); c_2 – эмпирическая константа, характеризующая физические свойства материала 0,0175 кг/(м^3·с); $\Delta\alpha=\alpha_i-\alpha_{i-1}$ – изменение безразмерного коэффициента степени разложения тетраураната аммония вдоль оси БВП; ΔH – энтальпия реакции (1), 5,9·10^5 Дж/кг.

Степень термического разложения тетраураната аммония вдоль оси БВП рассчитана по уравнению, полученному при анализе дериватограмм [6]:

$$\alpha_i = 1 - (1-\alpha_{i-1}) \exp\left(-5 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{26700}{T_{i-1}} \right) \right). \qquad (3)$$

Граничные условия на входе в печь тетраураната аммония приняты: температура материала T=600 К, степень разложения α=0, а на выходе – равенство нулю производной температуры по координате.

Приведенная система уравнений решена численно с использованием метода конечных разностей. Для записи разностных аналогов модельных уравнений расчетная область БВП апроксимировалась дискретной сеткой с постоянным шагом вдоль оси аппарата $h=L/N$, где L – длина печи, N=1000 – число точек разбиения. В этом случае координаты любого расчетного узла определяются из соотношения $x_i=i\cdot h$. Решая получившуюся систему алгебраических уравнений методом установления, с привлечением алгоритма прогонки, получим значения искомых переменных T_i и α_i вдоль оси БВП как функцию координат. Адекватность данной системы уравнений проверена на действующей промышленной БВП [6].

Исследования показали, что основной процесс термического разложения тетраураната аммония происходит в первой трети длины БВП.

Анализ уравнений (2, 3) показывает, что зависимость длины БВП, на которой заканчивается процесс термического разложения тетраураната аммония (α=1,0) от степени увеличения производительности, на практике описывается линейным уравнением:

$$L = 1{,}345 \cdot \beta + 3{,}5;$$

где β – степень увеличения производительности БВП.

Следовательно, увеличение массового расхода тетраураната аммония теоретически в 2...4 раза при данной длине БВП обеспечивает полноту термического разложения тетраураната аммония в инертной газовой среде при атмосферном давлении.

На практике процесс получения оксидов урана в воздушной атмосфере при 843...913 К описывается уравнениями:

$$6(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 5H_2O =$$
$$= 8U_3O_8 + 8NH_3 + 2N_2 + O_2 + 42H_2O;$$
$$3(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 5H_2O =$$
$$= 4U_3O_8 + 3N_2 + 9H_2 + 2O_2 + 18H_2O$$

и проводится в БВП для низкообогащенного урана или в муфельных печах – для высокообогащенного урана.

Для интенсификации процессов получения оксидов урана U_3O_8 из осадков $(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 5H_2O$ целесообразно применение процессов сушки-прокалки в инертной газовой атмосфере, обеспечивающих снижение температуры процессов на 50...150 К и энергетических затрат на 15...30 %, а также повышает производительность установки получения оксидов урана в два раза и увеличивает их реакционную способность. Установка включает каскад реакторов осаждения тетраураната аммония, барабанный вакуум-фильтр, печи сушки и термического разложения.

Проведение процесса термического разложения тетраураната аммония $(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 5H_2O$ для природного и регенерированного урана в БВП в атмосфере азота подтвердило возможность увеличения производительности установки в два раза без снижения качества конечного продукта.

При проведении процесса термического разложения (прокалки) в воздушной атмосфере содержание урана в конечном продукте составляет 83,8...84,7 %, а в атмосфере азота – 85,0...85,3 %.

Кроме того, в атмосфере азота снижается размер гранул продукта. Содержание гранул оксидов урана размером более 500 мкм при термическом разложении тетраураната аммония в воздушной атмосфере составляет 0,11...0,24 %, а в атмосфере азота – 0,06...0,08 %. Средний размер частиц оксидов урана колеблется в интервале 0,64...1,14 мкм при проведении процесса в атмосфере азота, против 1,25...1,26 мкм – в воздушной атмосфере.

Удельная поверхность продуктов прокаливания уранатов аммония природного, регенерированного и высокообогащенного по легкому изотопу урана (^{235}U) в 1,34...1,84 раза больше при проведении процесса в атмосфере азота, чем в воздушной атмосфере: 0,83...1,12 против 0,61...0,62 $м^2/г$.

Проведение термического разложения уранатов аммония для природного и регенерированного урана, низкообогащенного урана энергетической кондиции целесообразно осуществлять в БВП с косвенным электрическим обогревом.

4. Заключение

1. Выполнен дериватографический анализ пентагидрата тетраураната аммония. Показано, что процесс термического разложения данного соединения протекает в шесть последовательно-параллельных стадий. Установлены температурные диапазоны существования стадий и их кинетические параметры.
2. Рекомендован технологический режим получения оксидов урана термическим разложением тетраураната аммония в атмосфере азота.
3. На основании лабораторных и промышленных исследований получены уравнения, описывающие процесс термического разложения тетраураната аммония в барабанной вращающейся печи.
4. Выработаны рекомендации по проведению технологического процесса в барабанной вращающейся печи. Показано, что для интенсификации процессов получения оксидов урана $(NH_4)_2U_4O_{13}\cdot 5H_2O$ из осадков целесообразна сушка-прокалка реагентов в инертной газовой атмосфере. Это обеспечивает снижение температуры процессов на 50...150 K и энергетических затрат на 15...30 %, а также повышение производительности технологической установки в два раза и увеличение удельной поверхности оксидов урана до 0,83...1,12 $м^2/г$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жиганов А.Н., Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива. – Томск: STT, 2002. – 328 с.
2. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
3. Исследование термостойкости полимерных конструкционных материалов электродных аппаратов / Пищулин В.П., Гришин С.Н., Зарипова Л.Ф.; Томский политехнический ин-т. – Томск, 1988. – 18 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 22.06.1988, № 763 хп-Д88.
4. Zhiganov A., Lobas O., Pishchulin V., Mironov V. Thermal decomposition of $(NH_4)_2U_4O_{13}$ // V^th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technology Proc. (KORUS-2001). – June 26–July 3. 2001. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2001. – V. 2. – P. 165–167.
5. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.
6. Пищулин В.П., Брендаков В.Н. Математическая модель процесса термического разложения в барабанной вращающейся печи // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 3. – С. 106–109.